

10/512405

PCT/JP03/04866 #2

日本国特許庁

JAPAN PATENT OFFICE

Rec'd PCT/PTO

25 OCT 2004

14.05.03

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office

出願年月日

Date of Application:

2002年 4月26日

出願番号

Application Number:

特願2002-127509

[ST.10/C]:

[JP2002-127509]

出願人

Applicant(s):

三菱住友シリコン株式会社

REC'D. 04 JUL 2003

WIPO

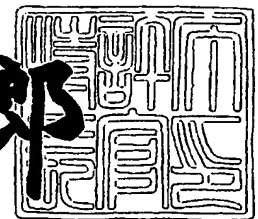
PCT

PRIORITY DOCUMENT  
SUBMITTED OR TRANSMITTED IN  
COMPLIANCE WITH  
RULE 17.1(a) OR (b)

2003年 6月19日

特許庁長官  
Commissioner,  
Japan Patent Office

太田信一郎



出証番号 出証特2003-3047757

【書類名】 特許願

【整理番号】 P3331

【提出日】 平成14年 4月26日

【あて先】 特許庁長官 及川 耕造殿

【国際特許分類】 C30B 29/00

【発明者】

    【住所又は居所】 東京都港区芝浦一丁目2番1号 三菱住友シリコン株式会社内

    【氏名】 高瀬 伸光

【発明者】

    【住所又は居所】 東京都港区芝浦一丁目2番1号 三菱住友シリコン株式会社内

    【氏名】 西川 英志

【発明者】

    【住所又は居所】 東京都港区芝浦一丁目2番1号 三菱住友シリコン株式会社内

    【氏名】 伊藤 誠人

【発明者】

    【住所又は居所】 東京都港区芝浦一丁目2番1号 三菱住友シリコン株式会社内

    【氏名】 末岡 浩治

【発明者】

    【住所又は居所】 東京都港区芝浦一丁目2番1号 三菱住友シリコン株式会社内

    【氏名】 定光 信介

【特許出願人】

    【識別番号】 302006854

    【住所又は居所】 東京都港区芝浦一丁目2番1号

    【氏名又は名称】 三菱住友シリコン株式会社

【代理人】

【識別番号】 100059373

【住所又は居所】 大阪府大阪市中央区瓦町4丁目6番15号（瓦町浪速ビル）

【弁理士】

【氏名又は名称】 生形 元重

【電話番号】 06-6201-3851

【代理人】

【識別番号】 100088498

【住所又は居所】 大阪府大阪市中央区瓦町4丁目6番15号（瓦町浪速ビル）

【弁理士】

【氏名又は名称】 吉田 正二

【電話番号】 06-6201-3851

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 008590

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 図面 1

【物件名】 要約書 1

【包括委任状番号】 0203110

【包括委任状番号】 0203108

【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 高抵抗シリコンウエーハ及びその製造方法

【特許請求の範囲】

【請求項 1】  $100\ \Omega\text{cm}$ 以上の比抵抗値を有する高抵抗シリコンウエーハであって、ウエーハ内部に  $0.2\ \mu\text{m}$  サイズ以上の酸素析出物 (BMD) が  $1 \times 10^4$  個 /  $\text{cm}^2$  以上の密度で形成され、且つ、ウエーハ中の酸素濃度が  $12 \times 10^{17}\text{atoms} / \text{cm}^3$  (ASTM F-121,1979) 以下である高抵抗シリコンウエーハ。

【請求項 2】 前記ウエーハ中の炭素濃度が  $0.5 \times 10^{16}\text{atoms} / \text{cm}^3$  以上である請求項 1 記載の高抵抗シリコンウエーハ。

【請求項 3】 前記ウエーハ表面から少なくとも  $5\ \mu\text{m}$  以上の深さにわたって DZ (Denuded Zone) 層が形成された請求項 1 又は請求項 2 記載の高抵抗シリコンウエーハ。

【請求項 4】 前記ウエーハ表面上で観察される  $0.12\ \mu\text{m}$  サイズ以上の LPD (Light Point Defect) 密度が  $0.2$  個 /  $\text{cm}^2$  以下に制御された請求項 3 記載の高抵抗シリコンウエーハ。

【請求項 5】 前記比抵抗値が  $100\ \Omega\text{cm}$  以上  $300\ \Omega\text{cm}$  未満、 $300\ \Omega\text{cm}$  以上  $2000\ \Omega\text{cm}$  未満、 $2000\ \Omega\text{cm}$  以上の各範囲にあるウエーハ中の酸素濃度 (ASTM F-121,1979) の値が、それぞれ  $12 \times 10^{17}\text{atoms} / \text{cm}^3$  以下、 $7 \times 10^{17}\text{atoms} / \text{cm}^3$  以下、 $5.8 \times 10^{17}\text{atoms} / \text{cm}^3$  以下の範囲に制御された請求項 1 ～ 請求項 4 のいずれかに記載の高抵抗シリコンウエーハ。

【請求項 6】 比抵抗値が  $100\ \Omega\text{cm}$  以上で、酸素濃度が  $14 \times 10^{17}\text{atoms} / \text{cm}^3$  (ASTM F-121,1979) 以上のシリコンウエーハを用い、これに酸素析出核形成熱処理及び酸素析出物成長熱処理を施すことにより、前記ウエーハ中の残存酸素濃度を  $12 \times 10^{17}\text{atoms} / \text{cm}^3$  (ASTM F-121,1979) 以下に制御することを特徴とする高抵抗シリコンウエーハの製造方法。

【請求項 7】 比抵抗値が  $100\ \Omega\text{cm}$  以上で、酸素濃度が  $12 \times 10^{17}\text{atoms} / \text{cm}^3$  (ASTM F-121,1979) 以上、炭素濃度が  $0.5 / 10^{16}\text{atoms} / \text{cm}^3$

$\text{m}^3$  以上のシリコンウエーハを用い、これに酸素析出核形成熱処理及び酸素析出物成長熱処理を施すことにより、前記ウエーハ中の残存酸素濃度を  $12 \times 10^{17}$  atoms /  $\text{cm}^3$  (ASTM F-121, 1979) 以下に制御することを特徴とする高抵抗シリコンウエーハの製造方法。

【請求項 8】 前記酸素析出核形成熱処理が  $500 \sim 900^\circ\text{C}$  の温度で 5 時間以上の熱処理である請求項 6 又は 7 記載の高抵抗シリコンウエーハの製造方法

【請求項 9】 前記熱処理が  $700 \sim 900^\circ\text{C}$  の温度で 5 時間以上の熱処理である請求項 8 記載の高抵抗シリコンウエーハの製造方法。

【請求項 10】 前記酸素析出物成長熱処理が  $950 \sim 1050^\circ\text{C}$  の温度で 10 時間以上の熱処理である請求項 6 又は 7 記載の高抵抗シリコンウエーハの製造方法。

【請求項 11】 前記酸素析出核形成熱処理の前に、前記ウエーハに  $1100 \sim 1250^\circ\text{C}$  の温度範囲で 1 ～ 5 時間の酸素外方拡散熱処理を施すことを特徴とする請求項 6 ～ 10 の何れかに記載の高抵抗シリコンウエーハの製造方法。

【請求項 12】 前記酸素外方拡散熱処理を窒素含有ガス雰囲気で行うことを特徴とする請求項 11 記載の高抵抗シリコンウエーハの製造方法。

【請求項 13】 前記酸素外方拡散熱処理を水素ガス又はアルゴンガス若しくはこれらの混合ガス雰囲気で行うことを特徴とする請求項 11 記載の高抵抗シリコンウエーハの製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、高周波通信デバイスにおける支持基板等を使用される高抵抗シリコンウエーハ及びその製造方法に関する。

【0002】

【従来の技術】

近時、近距離無線 LAN に使用される高周波通信デバイスの普及に伴い、高抵抗基板の需要が増大している。高抵抗抵抗が要求される RF (Radio Frequency

：高周波）回路の支持基板には、従来はGaAsなどの化合物半導体技術が用いられることが多かった。しかし、このような化合物半導体基板は非常に高価である。

#### 【0003】

一方、シリコンCMOSは、消費電力が大きく、RF回路には不適と考えられていたが、近時の著しい微細化や設計の進展によってRF回路にも適用可能となってきた。このため、チョクラルスキー法（CZ法）による高抵抗結晶を使った鏡面シリコンウエーハやSOI（Silicon On Insulator）ウエーハなどの、RF特性に優れ且つ経済性に優れた高抵抗のシリコンウエーハが、GaAsなどの化合物半導体基板に代わって注目を集めている。

#### 【0004】

しかしながら、CZ法によるシリコン単結晶の製造では、石英ルツボを使用して結晶育成を行っているため、その結晶中に酸素が過飽和な状態で含有されることになり、この酸素がデバイスの回路形成プロセスの熱処理過程においてサーマルドナーを形成するため、デバイスメーカーの側でウエーハの抵抗率を不安定に変動させるという大きな問題がある。

#### 【0005】

図4はサーマルドナーがウエーハの抵抗率に与える影響を示している。ドーパントを添加された通常の低抵抗ウエーハの場合、サーマルドナーがウエーハの抵抗率に与える影響は軽微であり、実操業上は問題にならない。ところが、ドーパントが制限された高抵抗ウエーハの場合は、n型だとサーマルドナーの増加に伴って比抵抗値が激減する。p型だとサーマルドナーの増加に伴って当初は比抵抗値が激増するが、更にサーマルドナーが増加を続けるとp型がn型に転換して比抵抗値が激減するようになる。

#### 【0006】

このようなサーマルドナーの増加に伴う抵抗率の顕著な変動の問題を解決するために通常は、MCZ法や内面SiCコートにより酸素の溶け込みを抑えた特別なルツボを用いて製造された低酸素のシリコンウエーハを使用して、サーマルドナーの形成を抑制する対策が採られるが、MCZ法や特別なルツボの使用を必要

とする低酸素のシリコンウエーハは、通常のCZ法により製造される比較的酸素濃度が高い汎用のシリコンウエーハと比べてコスト高になるのを避け得ない。加えて、その低酸素化にも技術的な限界があり、一般には $6 \times 10^{17} \text{ atoms / cm}^3$ 以下は困難であり、300mmウエーハでは $8 \times 10^{17} \text{ atoms / cm}^3$ 程度が限界とされている。

## 【0007】

しかも、低酸素濃度のシリコンウエーハでは、酸素濃度の低減による機械的強度の低下に伴うスリップなどの問題がある。そこで、特開2002-9081号公報には、低酸素濃度のシリコンウエーハで問題になる機械的強度の低下を回避するために、酸素濃度が $8 \times 10^{17} \text{ atoms / cm}^3$ 以下で比抵抗値が $500 \Omega \text{ cm}$ 以上の低酸素高抵抗シリコンウエーハを初期基板とし、これに $500 \sim 700^\circ \text{C}$ の低温熱処理を5時間以内行ってウエーハ内部に酸素析出物(BMD)を $1 \times 10^8$ 個/ $\text{cm}^3$ 以上の密度で形成し、且つデバイスメーカーの側で行う回路形成用熱処理条件を $1000^\circ \text{C}$ 換算で25時間以内に制限する技術が記載されている。

## 【0008】

## 【発明が解決しようとする課題】

特開2002-9081号公報に記載された技術では、低酸素濃度の高抵抗シリコンウエーハを初期基板として使用することにより、デバイスメーカーの側で実施される回路形成用熱処理での酸素サーマルドナーの発生によるウエーハの比抵抗値の低下が抑制される。また、酸素析出物(BMD)の形成により機械的強度の低下が補われる。しかしながら、一方で以下のような問題がある。

## 【0009】

第1に、初期基板中の酸素濃度が $8 \times 10^{17} \text{ atoms / cm}^3$ 以下と低濃度であるため、酸素析出物(BMD)の形成が本質的に困難である。このため、酸素析出物(BMD)の形成に、デバイスメーカーの側で実施される回路形成用熱処理が必要になり、酸素析出物(BMD)の形成量が不安定となる。また、デバイスメーカーの側で実施される回路形成用熱処理を利用してもなお、ゲッタリング能の点からは、酸素析出物(BMD)の形成量が不十分である。このため、汎用の

高酸素シリコンウエーハと比べて、ゲッターリング能が劣る。

【0010】

ウエーハ中に含まれた酸素は、デバイス形成工程中に受ける様々な熱処理により、微小な酸素析出物（BMD）として析出する。ウエーハ表層のデバイス活性領域に存在する酸素析出物（BMD）は、接合リーク特性等のデバイス特性を劣化させる原因になるが、ウエーハ内部に存在する酸素析出物（BMD）は、デバイス形成工程中に混入する金属不純物をデバイス活性領域から除去する、所謂ゲッターリング能を発現させる。近年のデバイスでは、集積度向上のために、従来使用されていない新金属材料が種々使用され、ゲッターリング能の必要性が増大する一方で、デバイス形成工程中の熱処理が低温化しているため、酸素析出物（BMD）が成長し難い状況になっている。このため、酸素析出物（BMD）の成長が期待できる高温熱処理を採用するデバイス形成工程にしか適用できず、用途が著しく制限されてしまい、低温熱処理を採用するデバイス形成工程ではゲッターリング能の低下が避けられない。

【0011】

第2に、初期基板の製造コストが嵩み、製品が高価となることは前述したとおりである。

【0012】

これから分かるように、製品として重要なゲッターリング能や製造コストを重視するならば、初期基板としては酸素濃度が  $1.4 \times 10^{17} \text{ atoms / cm}^3$  以上の汎用の高酸素シリコンウエーハの使用が望まれる。

【0013】

本発明の目的は、ゲッターリング能及び経済性に優れ、しかもデバイスメーカーの側で実施される回路形成用熱処理での酸素サーマルドナーの発生を効果的に抑制できる高抵抗シリコンウエーハ及びその製造方法を提供することにある。

【0014】

【課題を解決するための手段】

上記目的を達成するために、本発明者らは初期基板として、酸素濃度が  $1.4 \times 10^{17} \text{ atoms / cm}^3$  以上の汎用の高酸素シリコンウエーハの使用が不可欠であ



ると判断して、その高酸素シリコンウエーハで問題となる酸素サーマルドナーの発生を抑制する方法について検討した。その結果、酸素析出物（BMD）の総析出量、具体的には酸素析出物（BMD）の析出密度と共に、個々の酸素析出物（BMD）のサイズが重要なことが判明した。

#### 【 0 0 1 5 】

即ち、本発明者らによる調査検討の結果、製造される高抵抗シリコンウエーハのゲッタリング能を高めるには、酸素濃度が  $1.4 \times 10^{17} \text{ atoms / cm}^3$  以上の汎用の高酸素シリコンウエーハを使用して、十分な総量の酸素析出物（BMD）を析出させることが不可欠である。そして、その十分な総量の酸素析出物（BMD）を析出せると、ゲッタリング能が向上すると同時に、ウエーハ中の残存酸素量が低減し、デバイスメーカーの側で実施される回路形成用熱処理での酸素サーマルドナーの発生も効果的に抑制されることになるのである。

#### 【 0 0 1 6 】

換言すれば、酸素濃度が  $1.4 \times 10^{17} \text{ atoms / cm}^3$  以上の汎用の高酸素シリコンウエーハを使用して、十分な密度及びサイズで酸素析出物（BMD）を析出させると、その酸素析出物（BMD）により高いゲッタリング能が確保され、同時に酸素析出物（BMD）の多量析出に伴う残存酸素量の低減により、デバイスメーカーの側で実施される回路形成用熱処理での酸素サーマルドナーの発生が抑制されることになるのである。

#### 【 0 0 1 7 】

このような利点の一方で、酸素析出物（BMD）、特にウエーハ表層部に存在する酸素析出物（BMD）は、前述したとおり、デバイス形成プロセスにおける有害な欠陥となり、デバイス特性を劣化させる原因になる。この問題に対しては、酸素析出物（BMD）を析出させる前に酸素外方拡散熱処理を行い、酸素析出物（BMD）の析出成長を阻止することにより、ウエーハの表層部にDZ（Denueded Zone）層を形成するのが有効である。また、デバイス特性向上の点から、結晶成長過程で生じるCOP、転位クラスタ等のgrown-in欠陥をウエーハ表層部から排除することも重要あり、これに対しては酸素外方拡散熱処理での雰囲気選択が有効である。

## 【0018】

十分な総量の酸素析出物（BMD）の析出は又、ウエーハの機械的強度改善に対しても逆効果となる。この問題に対しては、初期基板に対する炭素ドーピングが有効である。炭素ドーピングは、酸素析出物（BMD）の形成を促進する作用も有する。この作用のため、炭素ドーピングを行う場合は、初期基板における酸素濃度の下限を  $1.2 \times 10^{17} \text{ atoms / cm}^3$  まで下げても、十分な総量の酸素析出物（BMD）が確保される。

## 【0019】

本発明はかかる知見を基礎として完成されたものであり、その高抵抗シリコンウエーハは、 $100 \Omega \text{ cm}$ 以上の比抵抗値を有する高抵抗シリコンウエーハであって、ウエーハ内部に  $0.2 \mu \text{ m}$ サイズ以上の酸素析出物（BMD）が  $1 \times 10^4$  個  $/ \text{ cm}^2$  以上の密度で形成され、且つウエーハ中の酸素濃度が  $1.2 \times 10^{17} \text{ atoms / cm}^3$ （ASTM F-121,1979）以下に制限されたものである。

## 【0020】

また、本発明の第1の高抵抗シリコンウエーハの製造方法は、比抵抗値が  $100 \Omega \text{ cm}$ 以上で、酸素濃度が  $1.4 \times 10^{17} \text{ atoms / cm}^3$ （ASTM F-121,1979）以上のシリコンウエーハを用い、これに酸素析出核形成熱処理及び酸素析出物成長熱処理を施すことにより、前記ウエーハ中の残存酸素濃度を  $1.2 \times 10^{17} \text{ atoms / cm}^3$ （ASTM F-121,1979）以下に制御するものである。

## 【0021】

本発明の第2の高抵抗シリコンウエーハの製造方法は、比抵抗値が  $100 \Omega \text{ cm}$ 以上で、酸素濃度が  $1.2 \times 10^{17} \text{ atoms / cm}^3$ （ASTM F-121,1979）以上、炭素濃度が  $0.5 / 10^{16} \text{ atoms / cm}^3$  以上のシリコンウエーハを用い、これに酸素析出核形成熱処理及び酸素析出物成長熱処理を施すことにより、前記ウエーハ中の残存酸素濃度を  $1.2 \times 10^{17} \text{ atoms / cm}^3$ （ASTM F-121,1979）以下に制御するものである。

## 【0022】

本発明の高抵抗シリコンウエーハは、ウエーハ内部に  $0.2 \mu \text{ m}$ サイズ以上の酸素析出物（BMD）が  $1 \times 10^4$  個  $/ \text{ cm}^2$  以上の密度で形成されていること

により、ゲッタリング能に優れる。初期基板として汎用の高酸素シリコンウエーハを使用できるので、製造コストを低減できる。ウエーハ中の酸素濃度が  $1.2 \times 10^{17} \text{ atoms / cm}^3$  (ASTM F-121, 1979) 以下に制限されていることにより、デバイスメーカーの側で実施される回路形成用熱処理での酸素サーマルドナーの発生を抑制できる。

## 【0023】

本発明の高抵抗シリコンウエーハの製造方法においては、酸素濃度が  $1.4 \times 10^{17} \text{ atoms / cm}^3$  (ASTM F-121, 1979) 以上の高酸素高抵抗シリコンウエーハが初期基板として使用されることにより、製造コストが低減される。初期酸素濃度が高いことに加え、熱処理後の残存酸素濃度が  $1.2 \times 10^{17} \text{ atoms / cm}^3$  (ASTM F-121, 1979) 以下と低く、且つ酸素析出核形成熱処理及び酸素析出物成長熱処理の2段階熱処理が実施されることにより、大型の酸素析出物 (BMD) が高密度に形成される。具体的には、 $0.2 \mu\text{m}$  サイズ以上の酸素析出物 (BMD) を  $1 \times 10^4$  個 /  $\text{cm}^2$  以上の高密度で形成できる。これにより、ゲッタリング能に優れた高抵抗シリコンウエーハが製造される。残存酸素濃度が  $1.2 \times 10^{17} \text{ atoms / cm}^3$  (ASTM F-121, 1979) 以下に制限されることにより、デバイスメーカーの側で実施される回路形成用熱処理での酸素サーマルドナーの発生が抑制される。

## 【0024】

ウエーハ内部に存在する酸素析出物 (BMD) の密度が  $1 \times 10^4$  個 /  $\text{cm}^2$  以上の高密度であっても、サイズが  $0.2 \mu\text{m}$  未満であると、所期の効果が得られない。サイズが  $0.2 \mu\text{m}$  以上の大型の酸素析出物 (BMD) に着目し、この大型析出物を  $1 \times 10^4$  個 /  $\text{cm}^2$  以上の高密度に形成することに本発明の意義がある。この大型析出物の密度が  $1 \times 10^4$  個 /  $\text{cm}^2$  未満であると、所期の効果が得られない。特に好ましい密度は  $1 \times 10^5$  個 /  $\text{cm}^2$  以上である。この密度の上限については余りに高密度であると、顕著な機械的強度の低下に起因してウエーハが変形し、平坦度が低下する。この観点から  $1 \times 10^7$  個 /  $\text{cm}^2$  以下が好ましい。

## 【0025】

ウエーハ中の残存酸素濃度については、 $1.2 \times 10^{17} \text{ atoms / cm}^3$  (ASTM F-121, 1979) 超であると、デバイスメーカーの側で実施される回路形成用熱処理での酸素サーマルドナーの発生が十分に抑制されない。有効な酸素濃度は、厳密にはウエーハの比抵抗値によってシフトする。比抵抗値が  $100 \Omega$  以上  $300 \Omega \text{ cm}$  未満の場合の酸素濃度は  $1.2 \times 10^{17} \text{ atoms / cm}^3$  以下であるが、 $300 \Omega$  以上  $2000 \Omega \text{ cm}$  未満の場合の酸素濃度は  $7 \times 10^{17} \text{ atoms / cm}^3$  以下が好ましく、 $2000 \Omega \text{ cm}$  以上の場合の酸素濃度は  $5.8 \times 10^{17} \text{ atoms / cm}^3$  以下が好ましい。酸素濃度の下限については、残留酸素濃度の極端な低下は技術的に難しい上に酸素析出物 (BMD) の増加を伴う。この増加は前述したとおりウエーハの変形の原因になる。このため  $4 \times 10^{17} \text{ atoms / cm}^3$  以上が好ましい。

## 【0026】

ウエーハ中の不純物濃度については、更に炭素濃度、特に初期基板中の炭素濃度を  $0.5 \times 10^{16} \text{ atoms / cm}^3$  以上に管理することが好ましい。これにより、酸素析出物 (BMD) の多量形成に伴うウエーハ強度の低下が抑制される。また、炭素の添加は酸素析出物 (BMD) の形成を促進する効果もある。特に好ましい炭素濃度は  $1 \times 10^{16} \text{ atoms / cm}^3$  以上である。炭素濃度の上限については、シリコン中の炭素の固溶度である  $4 \times 10^{17} \text{ atoms / cm}^3$  まで可能であるが、余りに多い添加は結晶育成時に有転位化を促進する。このため実操業上は  $1 \times 10^{17} \text{ atoms / cm}^3$  以下が好ましい。

## 【0027】

初期基板中の炭素濃度が  $0.5 \times 10^{16} \text{ atoms / cm}^3$  以上の場合、その初期基板中の酸素濃度は  $1.4 \times 10^{17} \text{ atoms / cm}^3$  (ASTM F-121, 1979) 以上でもよいが、 $1.2 \times 10^{17} \text{ atoms / cm}^3$  (ASTM F-121, 1979) 以上でも、必要とする大型で高密度の酸素析出物 (BMD) を形成できる。従って、初期基板中の炭素濃度が  $0.5 \times 10^{16} \text{ atoms / cm}^3$  以上の場合、その初期基板中の酸素濃度の下限を  $1.2 \times 10^{17} \text{ atoms / cm}^3$  (ASTM F-121, 1979) まで引き下げることが可能となる。

## 【0028】

デバイス形成プロセスにおいて酸素析出物（BMD）が欠陥部になる事態に対しては、ウエーハ表面から少なくとも $5\mu\text{m}$ 以上の深さにわたりDZ（Denuded Zone：無欠陥）層を形成することが好ましい。ここにおけるDZ層は、乾燥酸素雰囲気中において $1000^{\circ}\text{C}\times 16$ 時間の熱処理後、ウエーハを劈開し、選択エッチング液〔 $\text{HF}:\text{HNO}_3:\text{CrO}_3:\text{Cu}(\text{NO}_3)_2:\text{H}_2\text{O}:\text{CH}_3\text{COOH}=1200\text{cc}:600\text{cc}:250\text{g}:40\text{g}:1700\text{cc}:1200\text{cc}$ 〕でウエーハ劈開面を $2\mu\text{m}$ エッチングし、光学顕微鏡にてウエーハ表面から1点目のエッチピットまでの距離で規定する。

## 【0029】

このようなDZ層をウエーハ表層部に形成する方法としては、酸素析出核形成熱処理の前に、ウエーハに $1100\sim 1250^{\circ}\text{C}$ の温度範囲で1～5時間の酸素外方拡散熱処理を施すのが好ましい。この酸素外方拡散熱処理により、ウエーハ表層部が低酸素化し、酸素析出物（BMD）の形成成長が阻止されることにより、DZ層が形成される。

## 【0030】

酸素外方拡散熱処理は、窒素含有ガス雰囲気で行うことができる。又、水素ガス雰囲気、又はアルゴンガス雰囲気、若しくはこれらの混合ガス雰囲気で行うことができる。例えばp型ウエーハの場合、水素ガス雰囲気で行うことでウエーハ表層部のボロンが外方拡散して濃度低下がおこり、高抵抗化が推進される。また、COPと称される結晶育成時に形成されるgrown-in欠陥が溶体化し、ウエーハ表層部ではサイズの縮小化、更には消滅が可能となり、酸素析出物（BMD）の不在と併せてウエーハ品質を向上させることができる。一方、アルゴンガス雰囲気で行うことにより、水素ガス雰囲気の場合と同様にgrown-in欠陥が消滅する。その反面、熱処理を行う環境によっては外部からボロンが内方拡散し、ウエーハ表層部で濃度が高くなり、比抵抗値を下げることが懸念される。しかしながら、水素ガス雰囲気処理でのボロンの外方拡散現象を利用すること、即ち水素ガスを混合することにより回避が可能である。

## 【0031】

酸素析出核形成熱処理としては、 $500\sim 900^{\circ}\text{C}$ の温度で5時間以上の熱処

理が好ましく、雰囲気は窒素、酸素、水素、アルゴン、或いはこれらの混合ガス  
 雰囲気のいずれであってもよく、特に限定するものではない。熱処理温度が 5 0  
 0℃未満の場合は、酸素の過飽和度が高いものの酸素の拡散速度が遅く、酸素析  
 出核形成を起こさせるには長時間を要し、工業生産性を考えると対応が困難とな  
 る。9 0 0℃超の場合は、酸素の拡散速度は増すが、過飽和度が低く、十分な酸  
 素析出核密度を実現することが困難となる。また、熱処理時間は熱処理温度、基  
 板酸素と関係し、酸素濃度が  $1.7 \times 10^{17} \text{ atoms / cm}^3$  以上と非常に高い場合  
 であっても、5 時間未満の場合は十分な酸素析出核密度を実現することが困難で  
 ある。特に好ましい酸素析出核形成熱処理温度は 7 0 0 ~ 9 0 0℃である。これ  
 は 6 5 0℃で 3 0 分のサーマルドナー消去熱処理を行っても、再度 6 5 0℃近傍  
 の温度域に長時間滞在すると、ニュードナーが形成され、比抵抗値の変化を生じ  
 ることが本発明者らによる調査から判明したことによる。このニュードナーの形  
 成は比抵抗値が 5 0 0  $\Omega \cdot \text{cm}$  以上のウエーハで顕著である。従って、7 0 0 ~ 9  
 0 0℃の酸素析出核形成熱処理は、5 0 0  $\Omega \cdot \text{cm}$  以上のウエーハに特に有効であ  
 る。

#### 【0 0 3 2】

酸素析出物成長熱処理としては、9 5 0 ~ 1 0 5 0℃の温度で 1 0 時間以上の  
 熱処理が好ましい。熱処理温度が 9 5 0℃未満の場合は、5 0 0 ~ 9 0 0℃の温  
 度範囲の酸素析出核形成熱処理で形成した酸素析出核サイズと、9 5 0℃未満で  
 成長する核サイズとの差が小さく、基板酸素濃度の低減、及びゲッタリングに必  
 要な大きさの酸素析出物として成長することが困難になる。1 0 5 0℃超の場合  
 は、5 0 0 ~ 9 0 0℃の温度範囲の酸素析出核形成熱処理で形成した酸素析出核  
 サイズと、9 5 0℃未満で成長する核サイズとの差が大きく、作り込んだ酸素析  
 出核が消滅し、密度が低下する。熱処理時間が 1 0 時間未満の場合は、基板酸素  
 濃度の低減、及びゲッタリングに必要な大きさの酸素析出物まで成長することが  
 困難になる。

#### 【0 0 3 3】

##### 【発明の実施の形態】

以下に本発明の実施形態を図面に基づいて説明する。図 1 は本発明の実施形態

における処理手順を示すフローである。図 2 は同実施形態における熱処理のヒートパターンを示すグラフである。

#### 【0034】

本実施形態では、先ず通常の CZ 法により育成した高酸素・高抵抗のシリコン単結晶から、高酸素 [ $1.4 \times 10^{17} \text{ atoms / cm}^3$  (ASTM F-121, 1979) 以上] で高抵抗 ( $100 \Omega \text{ cm}$  以上) の初期基板を採取する (S1~2)。

#### 【0035】

機械強度の向上を目的として、シリコン単結晶に炭素ドープ ( $0.5 \times 10^{16} \text{ atoms / cm}^3$  以上) を行うことができる (S3)。この場合、後述する熱処理でウエーハ表層部の酸素析出物 (BMD) の成長が促進されるため、初期基板中の酸素濃度の下限が  $1.2 \times 10^{17} \text{ atoms / cm}^3$  (ASTM F-121, 1979) 以上まで許容される。

#### 【0036】

初期基板には、必要に応じ、 $1100 \sim 1250^\circ\text{C} \times 1 \sim 5$  時間の酸素外方拡散熱処理を施す (S4)。この酸素外方拡散熱処理により、後述する熱処理で酸素析出物 (BMD) の形成を阻止する。これにより、製品ウエーハの表面から少なくとも  $5 \mu\text{m}$  以上の深さにわたって DZ (Denuded Zone) 層を形成する。

#### 【0037】

この酸素外方拡散熱処理は、前述したとおり、窒素ガスと酸素ガスの混合ガス雰囲気で行うことができる。また、水素ガス雰囲気中で行うことができる。また、アルゴンガス雰囲気中で行うことができる。更に、水素とアルゴンの混合ガス雰囲気中で行うことができる。

#### 【0038】

以上のごとき初期基板に対して、まず酸素析出核形成熱処理として、 $500 \sim 900^\circ\text{C} \times 5$  時間以上の熱処理を行う (S5)。好ましくは  $700^\circ\text{C}$  以上で行う。次いで、酸素析出物成長熱処理として、 $950 \sim 1050^\circ\text{C} \times 10$  時間以上の熱処理を行う (S6)。

#### 【0039】

これらの熱処理により、 $100 \Omega \text{ cm}$  以上の高抵抗シリコンウエーハの内部に

0.1  $\mu\text{m}$  サイズ以上の酸素析出物 (BMD) を  $1 \times 10^4$  個 /  $\text{cm}^2$  以上の密度で形成し、且つウエーハ中の酸素濃度を  $1.2 \times 10^{17} \text{atoms} / \text{cm}^3$  (ASTM F-121, 1979) 以下に低減する (S 7)。

## 【0040】

具体的なウエーハ中の酸素濃度 (ASTM F-121, 1979) は、サーマルドナーのより効果的な抑制のために、ウエーハの比抵抗値が  $100 \Omega \text{cm}$  以上  $300 \Omega \text{cm}$  未満の場合は  $1.2 \times 10^{17} \text{atoms} / \text{cm}^3$  以下、 $300 \Omega \text{cm}$  以上  $2000 \Omega \text{cm}$  未満の場合は  $7 \times 10^{17} \text{atoms} / \text{cm}^3$  以下、 $2000 \Omega \text{cm}$  以上の場合は  $5.8 \times 10^{17} \text{atoms} / \text{cm}^3$  以下とする。

## 【0041】

こうして製造されたシリコンウエーハ製品がデバイスメーカーに出荷される (S 8)。この製品の特徴は以下のとおりである。

## 【0042】

第1に、酸素濃度が比較的高い汎用のシリコンウエーハを初期基板とするので経済性に優れる。第2に、大型の酸素析出物 (BMD) が高密度に形成されることによりゲッタリング能に優れる。第3に、最終酸素濃度が低く、デバイスメーカーの側で実施される回路形成用熱処理での酸素サーマルドナーの発生が抑制される。

## 【0043】

また、結晶育成段階で炭素ドーピングを行ったものは機械的強度が高く、初期基板に対して酸素外方拡散熱処理を施すことにより、表層部に DZ (Denuded Zone) 層を形成した製品は、デバイス特性に特に優れる。更に、酸素外方拡散熱処理での雰囲気として水素ガス、アルゴンガスを選択したものでは、grown-in 欠陥の縮小、更には消滅も可能であり、ウエーハ表面上で観察される 0.12  $\mu\text{m}$  サイズ以上の LPD (Light Point Defect) の密度を 0.2 個 /  $\text{cm}^2$  以下に低減することができる。

## 【0044】

## 【実施例】

次に、本発明の実施例を示し、比較例と対比することより、本発明の効果を明



らかにする。

【0045】

(比較例1)

シリコン単結晶インゴットから切り出し、 $650^{\circ}\text{C} \times 30$ 分の酸素ドナー消去熱処理を行った、比抵抗値が約 $1300\ \Omega\text{cm}$ で、酸素濃度 (ASTM F-121, 1979) が約 $13 \times 10^{17}\text{atoms} / \text{cm}^3$ の8インチn型供試ウエーハを2分割し、一方のサンプルについてはウエーハ中に存在する $0.2\ \mu\text{m}$ サイズ以上の酸素析出物 (BMD) の密度を測定した。測定は以下の要領で行った。酸素析出物は観察されなかった。

【0046】

- ① 乾燥酸素雰囲気中において $1000^{\circ}\text{C} \times 16$ 時間の評価熱処理を実施。
- ② 評価熱処理で形成された熱酸化膜を $\text{HF} : \text{H}_2\text{O} = 1 : 1$ のエッチング液で除去。
- ③ ウエーハを劈開した後、酸素析出物を顕在化させるための選択エッチングを行う。選択エッチング液の配合比は $\text{HF} : \text{HNO}_3 : \text{CrO}_3 : \text{Cu}(\text{NO}_3)_2 : \text{H}_2\text{O} : \text{CH}_3\text{COOH} = 1200\text{cc} : 600\text{cc} : 250\text{g} : 40\text{g} : 1700\text{cc} : 1200\text{cc}$ 。エッチング量はウエーハ劈開面で $2\ \mu\text{m}$ 。
- ④ 選択エッチング後に光学顕微鏡にてウエーハ表面におけるエッチピット密度を測定。

【0047】

他方のサンプルに対しては、 $350 \sim 500^{\circ}\text{C} \times 1$ 時間のサーマルドナー形成熱処理を行った後、比抵抗値を測定した。結果を表1に示す。

【0048】

【表 1】

TD形成熱処理	比抵抗 ( $\Omega \cdot \text{cm}$ )	基板タイプ
な し	1 3 4 1	n
350 °C/1h 熱処理後	1 1 6 1	n
400 °C/1h 熱処理後	4 9 4	n
450 °C/1h 熱処理後	1 3 7	n
500 °C/1h 熱処理後	4 4 . 8	n

## 【0049】

残留酸素濃度が高く、サーマルドナーの形成による比抵抗値の低下が顕著である。0.2  $\mu\text{m}$  サイズ以上の酸素析出物 (BMD) が観察されなかったため、ゲッターリング能は非常に乏しく、無いに等しい。

## 【0050】

## (比較例 2)

シリコン単結晶インゴットから切り出し、650°C×30分の酸素ドナー消去熱処理を行った、比抵抗値が約750  $\Omega \cdot \text{cm}$  で、酸素濃度 (ASTM F-121, 1979) が約  $1.5 \times 10^{17} \text{ atoms} / \text{cm}^3$  の8インチp型供試ウエーハに対して、0.2  $\mu\text{m}$  サイズ以上の酸素析出物 (BMD) の密度の測定を行うと共に、サーマルドナー形成熱処理後の比抵抗値の測定を行った。供試ウエーハ中に存在する0.2  $\mu\text{m}$  サイズ以上の酸素析出物 (BMD) の密度は  $1 \times 10^3$  個/ $\text{cm}^2$  以下であった。

## 【0051】

サーマルドナー形成熱処理後の比抵抗値を測定した結果を表2に示す。

## 【0052】

【表 2】

T・D 形成熱処理	比抵抗 ( $\Omega \cdot \text{cm}$ )	基板タイプ
な し	7 4 7 . 3	p
350 $^{\circ}\text{C}$ /1h 熱処理後	9 2 6 . 0	p
400 $^{\circ}\text{C}$ /1h 熱処理後	2 3 0 0	p
450 $^{\circ}\text{C}$ /1h 熱処理後	1 4 7	n 型へ反転
500 $^{\circ}\text{C}$ /1h 熱処理後	1 4 . 4	n 型へ反転

## 【0 0 5 3】

残留酸素濃度が高く、サーマルドナーの形成による比抵抗値の変化が顕著であり、熱処理温度が450 $^{\circ}\text{C}$ 及び500 $^{\circ}\text{C}$ の場合はp型からn型への反転が見られた。加えて、0.2 $\mu\text{m}$ サイズ以上の酸素析出物(BMD)の密度が $1 \times 10^3$ 個/ $\text{cm}^2$ 以下と僅かであるため、ゲッタリング能は非常に乏しい。

## 【0 0 5 4】

## (比較例 3)

シリコン単結晶インゴットから切り出し、650 $^{\circ}\text{C} \times 30$ 分の酸素ドナー消去熱処理を行った、比抵抗値が約175 $\Omega \cdot \text{cm}$ で、酸素濃度(ASTM F-121,1979)が約 $7 \times 10^{17} \text{atoms} / \text{cm}^3$ である8インチp型供試ウェーハに対して、酸素析出核形成熱処理及び酸素析出物成長熱処理を行った。

## 【0 0 5 5】

酸素析出核形成熱処理では、温度550 $^{\circ}\text{C}$ に保持された反応炉内にウェーハを挿入した後、反応炉内を850 $^{\circ}\text{C}$ まで昇温し、ウェーハを炉外へ取り出した。昇温速度は550 $\sim$ 850 $^{\circ}\text{C}$ 間の滞在時間が5 $\sim$ 26時間になるように調整した。炉内雰囲気は窒素・酸素混合ガス雰囲気(窒素ガス100、酸素ガス3の流量比)とした。また酸素析出物成長熱処理では、ウェーハを乾燥酸素雰囲気中で1000 $^{\circ}\text{C} \times 16$ 時間加熱した。

## 【0 0 5 6】

熱処理後、供試ウェーハを2分割し、一方のサンプルに対して赤外吸光分析法によりウェーハ中の残存酸素濃度を測定した。また、他方のサンプルに対して、

ウェーハ中に存在する0.2  $\mu\text{m}$ サイズ以上の酸素析出物(BMD)の密度を測定すると共に、サーマルドナー形成熱処理後の比抵抗値を測定した。結果を表3に示す。

【0057】

【表3】

TD形成熱処理	比抵抗 ( $\Omega \cdot \text{cm}$ )	基板タイプ
なし	175.5	p
350 $^{\circ}\text{C}/1\text{h}$ 熱処理後	178	p
400 $^{\circ}\text{C}/1\text{h}$ 熱処理後	178	p
450 $^{\circ}\text{C}/1\text{h}$ 熱処理後	176	p
500 $^{\circ}\text{C}/1\text{h}$ 熱処理後	180	p

【0058】

残留酸素濃度が低く、サーマルドナーの形成による比抵抗値の変化は軽微であるが、0.2  $\mu\text{m}$ サイズ以上の酸素析出物(BMD)が観察されなかったため、ゲッターリング能は全く期待できない。

【0059】

(実施例1)

シリコン単結晶インゴットから切り出し、650 $^{\circ}\text{C} \times 30$ 分の酸素ドナー消去熱処理を行った、比抵抗値が約750  $\Omega \cdot \text{cm}$ で、酸素濃度(ASTM F-121,1979)が約 $1.5 \times 10^{17} \text{atoms} / \text{cm}^3$ の8インチp型供試ウェーハに対して、前記と同様の酸素析出核形成熱処理及び酸素析出物成長熱処理を行った。

【0060】

熱処理後、供試ウェーハを2分割し、一方のサンプルについて赤外吸光分析法によりウェーハ中の残存酸素濃度を測定した。他方のサンプルでウェーハ中に存在する0.2  $\mu\text{m}$ サイズ以上の酸素析出物(BMD)の密度を測定すると共に、酸素析出物(BMD)の密度測定における選択エッチング後、ウェーハ劈開面を光学顕微鏡にて観察し、ウェーハ表面から1点目のエッチピットまでの距離をDZ層の層厚として測定した。また、サーマルドナー形成熱処理後の比抵抗値を測

定した。結果を表4に示す。

【0061】

【表4】

BMD 形成 熱処理	残 存 酸 素 濃 度 ( $\times 10^{17}$ atoms/cm <sup>3</sup> )	T D形成熱処理	比抵抗 ( $\Omega \cdot \text{cm}$ )	基 板 タイプ	BMD密度 ( $\times 10^6$ cm <sup>-2</sup> )
な し	—	な し	747.3	p	—
あ り	4.16~4.80	350 °C/1h 熱処理後	1050~1169	p	3.9 ~7.1
あ り	4.16~4.80	400 °C/1h 熱処理後	924~1072	p	3.9 ~7.1
あ り	4.16~4.80	450 °C/1h 熱処理後	917~1067	p	3.9 ~7.1
あ り	4.16~4.80	500 °C/1h 熱処理後	1061~1193	p	3.9 ~7.1

【0062】

残留酸素濃度が低く、サーマルドナーの形成による比抵抗値の低下が軽微であることに加え、0.2  $\mu\text{m}$  サイズ以上の酸素析出物 (BMD) の密度が3.9 ~ 7.1  $\times 10^6$  個/cm<sup>2</sup> と多く、十分なゲッターリング能が確保される。

【0063】

(実施例2)

シリコン単結晶インゴットから切り出し、650°C×30分の酸素ドナー消去熱処理を行った、比抵抗値が約100~3000  $\Omega \cdot \text{cm}$  で、酸素濃度 (ASTM F-121, 1979) が約4.2~13.9  $\times 10^{17}$  atoms/cm<sup>3</sup> の8インチp型供試ウェーハに対して、サーマルドナー形成熱処理を行い、酸素濃度による比抵抗の変化を調査した。結果を表5に示す。

【0064】

【表 5】

初期比抵抗 ( $\Omega \cdot \text{cm}$ )	基板酸素濃度 ( $\times 10^{17} \text{atoms/cm}^3$ )				
	4. 2	5. 8	7. 0	1 2	1 3. 9
9 8	1 0 0	1 0 0	1 0 4	1 2 7	n 型へ反転
3 0 1	3 0 2	3 0 2	3 3 6	8 1 0	n 型へ反転
4 9 8	5 0 1	5 0 1	6 1 0	n 型へ反転	n 型へ反転
1 0 0 2	1 0 0 3	1 0 0 2	1 5 6 4	n 型へ反転	n 型へ反転
1 9 9 0	2 0 1 5	2 0 0 0	7 1 7 8	n 型へ反転	n 型へ反転
3 0 2 0	3 0 3 3	3 0 0 0	n 型へ反転	n 型へ反転	n 型へ反転

## 【0 0 6 5】

n 型—p 型の反転がなく、且つ比抵抗値の変化が初期値の 1 0 倍を超えない酸素濃度は、初期比抵抗が 1 0 0  $\Omega$  以上 3 0 0  $\Omega \text{cm}$  未満の場合は  $1.2 \times 10^{17} \text{atoms} / \text{cm}^3$  以下、3 0 0  $\Omega$  以上 2 0 0 0  $\Omega \text{cm}$  未満の場合は  $7 \times 10^{17} \text{atoms} / \text{cm}^3$  以下、2 0 0 0  $\Omega \text{cm}$  以上の場合は  $5.8 \times 10^{17} \text{atoms} / \text{cm}^3$  以下である。

## 【0 0 6 6】

## (実施例 3)

シリコン単結晶インゴットから切り出し、650℃×30分の酸素ドナー消去熱処理を行った、比抵抗値が約 1 0 0 ~ 1 5 0 0  $\Omega \text{cm}$  で、酸素濃度 (ASTM F-121, 1979) が約  $1.4 \sim 1.7 \times 10^{17} \text{atoms} / \text{cm}^3$  の 8 インチ p 型供試ウエーハに対して、酸素外方拡散熱処理を行った後、前記と同様に酸素析出核形成熱処理及び酸素析出物成長熱処理を行った。

## 【0 0 6 7】

酸素外方拡散熱処理では、窒素・酸素混合ガス雰囲気 (窒素ガス 1 0 0 : 酸素ガス 3 の流量比) に保持され、且つ 9 0 0℃ に保持された反応炉内にウエーハを挿入し、速度 5℃/分 で 1 1 5 0℃ まで炉内温度を高め、炉内を 1 0 0 % 窒素ガス雰囲気に切り替え、1 1 5 0℃ で 2.5 時間保持した。その後、9 0 0℃ まで

4℃/分の速度で降温して、ウエーハを取り出した。

【0068】

熱処理後、ウエーハを2分割し、一方のサンプルについて赤外吸光分析法によりウエーハ中の残存酸素濃度を測定した。他方のサンプルでウエーハ中に存在する0.2μmサイズ以上の酸素析出物（BMD）の密度を測定すると共に、酸素析出物（BMD）の密度測定における選択エッチング後、ウエーハ劈開面を光学顕微鏡にて観察し、ウエーハ表面から1点目のエッチピットまでの距離をDZ層の層厚として測定した。結果を表6に示す。

【0069】

【表6】

初期酸素濃度 ( $\times 10^{17}$ atoms/cm <sup>3</sup> )	残存酸素濃度 ( $\times 10^{17}$ atoms/cm <sup>3</sup> )	BMD密度 (/cm <sup>2</sup> )	DZ幅 (μm)	酸素析出核形成 処理時間
13.8	11.8	1.9e6	17	26時間
14.6	12.4	2.1e6	13	26時間
15.1	7.4	6.9e6	9	13時間30分
	11.7	2.4e6	15	7時間15分
15.7	7.1	7e6	8	13時間30分
	11	2.5e6	13	7時間15分
16.2	7.5	7.1e6	7	9時間20分
	11.2	2.6e6	9	6時間
16.8	8.1	7e6	7	7時間15分
	11.6	2.9e6	10	5時間10分

【0070】

残存酸素濃度（ASTM F-121,1979）が約 $7 \sim 12 \times 10^{17}$  atoms / cm<sup>3</sup>と低く、サーマルドナーの形成による比抵抗値の低下が軽微である。0.2μmサイズ以上の酸素析出物（BMD）の密度が $1.9 \sim 7.1 \times 10^6$  個 / cm<sup>2</sup>と多く、ゲッターリング能に優れる。加えて、ウエーハの表層に7μm厚以上のDZ層

が形成されており、且つ酸素析出物（BMD）がウェーハ表面に突き抜けていなかったことから、評価エッチング量を加味すると、DZ層の層厚は9  $\mu\text{m}$ 程度は確保されていたと推定される。

【0071】

また、サーマルドナー形成熱処理後の比抵抗値を測定し、酸素濃度による比抵抗の変化を調査した。結果を表7に示す。

【0072】

【表7】

初期酸素濃度 ( $\times 10^{17}\text{atoms/cm}^3$ )	残存酸素濃度 ( $\times 10^{17}\text{atoms/cm}^3$ )	初期比抵抗 ( $\Omega \cdot \text{cm}$ )	TD形成後比抵抗 ( $\Omega \cdot \text{cm}$ )
13.8	11.8	118	143
14.6	12.4	229	603
15.1	7.4	1043	1822
	11.7	1070	n型へ反転
15.7	7.1	1134	2392
	11	1423	n型へ反転
16.2	7.5	580	790
	11.2	633	n型へ反転
16.8	8.1	420	880
	11.6	423	10827

【0073】

n型—p型の反転がなく、且つ比抵抗値の変化が初期値の10倍を超えない酸素濃度は、初期比抵抗が100  $\Omega$ 以上300  $\Omega \cdot \text{cm}$ 未満の場合は $12 \times 10^{17}\text{atoms/cm}^3$ 以下、300  $\Omega$ 以上2000  $\Omega \cdot \text{cm}$ 未満の場合は $7 \times 10^{17}\text{atoms/cm}^3$ 以下、2000  $\Omega \cdot \text{cm}$ 以上の場合は $5.8 \times 10^{17}\text{atoms/cm}^3$ 以下である。

【0074】



## (実施例 4)

実施例 3 において、酸素外方拡散熱処理条件を変更した。即ち、処理温度・時間を前述した  $1150^{\circ}\text{C} \times 2.5$  時間のとくと酸素拡散距離がほぼ等しくなるように  $1100^{\circ}\text{C}$  では 5 時間保持、 $1200^{\circ}\text{C}$  では 1 時間保持とした。結果を表 8 に示す。

【0075】

【表 8】

初期酸素濃度 ( $\times 10^{17}$ atoms/cm <sup>3</sup> )	酸素外方拡散 処理条件	残存酸素濃度 ( $\times 10^{17}$ atoms/cm <sup>3</sup> )	DZ 幅 ( $\mu\text{m}$ )	初期比抵抗 ( $\Omega \cdot \text{cm}$ )	TD 形成後比抵抗 ( $\Omega \cdot \text{cm}$ )
15.1	1100 $^{\circ}\text{C}$ /5時間	7.1	8	1088	2133
	1200 $^{\circ}\text{C}$ /1時間	7.4	10	1210	2518
16.2	1100 $^{\circ}\text{C}$ /5時間	7.0	7	602	830
	1200 $^{\circ}\text{C}$ /1時間	7.3	9	530	788
16.8	1100 $^{\circ}\text{C}$ /5時間	7.3	7	390	888
	1200 $^{\circ}\text{C}$ /1時間	7.9	9	479	976

【0076】

$1100^{\circ}\text{C} \times 5$  時間から  $1200^{\circ}\text{C} \times 1$  時間まで酸素拡散条件を変更しても、DZ 層の層厚は同等に確保され、残存酸素濃度もほぼ同じ程度に制御され、比抵抗の変化も同じ程度に抑えることが可能である。

【0077】

## (実施例 5)

シリコン単結晶インゴットから切り出し、 $650^{\circ}\text{C} \times 30$  分の酸素ドナー消去熱処理を行った、比抵抗値が約  $750 \Omega \cdot \text{cm}$ 、酸素濃度 (ASTM F-121, 1979) が約  $11 \times 10^{17} \text{ atoms} / \text{cm}^3$ 、炭素濃度が約  $1 \times 10^{16} \text{ atoms} / \text{cm}^3$  の 8 インチ p 型供試ウェーハに対して、実施例 1 と同様の酸素析出核形成熱処理及び酸素析出物成長熱処理を行い、残存酸素濃度 (ASTM F-121, 1979) を約  $4.5 \times 10^{17} \text{ atoms} / \text{cm}^3$  とした。

## 【0078】

ウェーハ中に存在する $0.2\mu\text{m}$ サイズ以上の酸素析出物(BMD)の密度を測定したところ、初期酸素濃度(ASTM F-121,1979)が約 $15 \times 10^{17} \text{ atoms} / \text{cm}^3$ で、残存酸素濃度(ASTM F-121,1979)を約 $4.5 \times 10^{17} \text{ atoms} / \text{cm}^3$ まで下げた実施例1とほぼ同じ $4.3 \sim 6.2 \times 10^6 \text{ 個} / \text{cm}^2$ が確保された。

## 【0079】

## (実施例6)

シリコン単結晶インゴットから切り出し、 $650^\circ\text{C} \times 30$ 分の酸素ドナー消去熱処理を行った、比抵抗値が約 $750 \Omega \text{ cm}$ 、酸素濃度(ASTM F-121,1979)が約 $15 \times 10^{17} \text{ atoms} / \text{cm}^3$ 、炭素濃度が約 $1 \times 10^{16} \text{ atoms} / \text{cm}^3$ の8インチp型供試ウェーハに対して、実施例1と同様の酸素析出核形成熱処理及び酸素析出物成長熱処理を行い、残存酸素濃度(ASTM F-121,1979)を約 $4.5 \times 10^{17} \text{ atoms} / \text{cm}^3$ とした。

## 【0080】

ウェーハ中に存在する $0.2\mu\text{m}$ サイズ以上の酸素析出物(BMD)の密度を測定したところ、酸素濃度(ASTM F-121,1979)が約 $15 \times 10^{17} \text{ atoms} / \text{cm}^3$ で、残存酸素濃度(ASTM F-121,1979)を約 $4.5 \times 10^{17} \text{ atoms} / \text{cm}^3$ まで下げた実施例1より格段に多い $6.4 \sim 7.7 \times 10^6 \text{ 個} / \text{cm}^2$ が確認された。

## 【0081】

## (実施例7)

シリコン単結晶インゴットから切り出し、 $650^\circ\text{C} \times 30$ 分の酸素ドナー消去熱処理を行った、比抵抗値が $110 \sim 2500 \Omega \text{ cm}$ 、酸素濃度(ASTM F-121,1979)が $14 \sim 16.5 \times 10^{17} \text{ atoms} / \text{cm}^3$ 、炭素濃度が $0.5 \sim 20 \times 10^{16} \text{ atoms} / \text{cm}^3$ の8インチp型供試ウェーハに対して、実施例5と同様の酸素外方拡散熱処理、酸素析出核形成熱処理及び酸素析出物成長熱処理を行い、残存酸素濃度(ASTM F-121,1979)を $4.5 \sim 6 \times 10^{17} \text{ atoms} / \text{cm}^3$ まで下げた。

## 【 0 0 8 2 】

熱処理後の供試ウェーハに室温でピッカーズ圧痕を導入した後、 $900^{\circ}\text{C} \times 30$ 分の熱処理を行い、熱処理後に圧痕跡から発生した転位の移動距離を前記洗濯エッチング後に光学顕微鏡で測定した。測定した転位の移動距離とウェーハ中の炭素濃度との関係を図3に示す。ウェーハ中に大型の酸素析出物（BMD）が高密度に存在するにもかかわらず、炭素濃度の増大に伴ってウェーハの機械的強度が効果的に向上する。

## 【 0 0 8 3 】

## （実施例8）

シリコン単結晶インゴットから切り出し、 $650^{\circ}\text{C} \times 30$ 分の酸素ドナー消去熱処理を行った、比抵抗値が約 $100 \sim 1300 \Omega \text{cm}$ で、酸素濃度（ASTM F-121, 1979）が約 $14 \sim 17 \times 10^{17} \text{atoms} / \text{cm}^3$ の8インチp型供試ウェーハに対して、酸素外方拡散熱処理を行った後、酸素析出核形成熱処理及び酸素析出物成長熱処理を行った。酸素外方拡散熱処理は、実施例3において、炉内ガス雰囲気窒素・酸素混合ガス雰囲気（窒素ガス100：酸素ガス3の流量比）から水素ガス雰囲気又はアルゴンガス雰囲気に変更するものとした。

## 【 0 0 8 4 】

熱処理後、供試ウェーハを2分割し、一方のサンプルについて赤外吸光分析法によりウェーハ中の残存酸素濃度を測定した。また、 $450^{\circ}\text{C} \times 1$ 時間のサーマルドナー形成熱処理を行った後、比抵抗値を測定し、酸素濃度による比抵抗の変化を調査した。他方でウェーハ中に存在する $0.2 \mu\text{m}$ サイズ以上の酸素析出物（BMD）の密度を測定すると共に、酸素析出物（BMD）の密度測定における選択エッチング後、ウェーハ劈開面を光学顕微鏡にて観察し、ウェーハ表面から1点目のエッチピットまでの距離をDZ層の層厚として測定した。結果を表9に示す。

## 【 0 0 8 5 】

【表 9】

サ ン プ ル	初 期 酸 素 濃 度 ( $\times 10^{17}$ atoms/cm <sup>3</sup> )	残 存 酸 素 濃 度 ( $\times 10^{17}$ atoms/cm <sup>3</sup> )	BMD 密 度 (/cm <sup>2</sup> )	D Z 幅 ( $\mu$ m)	酸素析出核 形成処理 時間	初 期 比抵抗 ( $\Omega \cdot$ cm)	T D 形成 後比抵抗 ( $\Omega \cdot$ cm)
A	13.5	12.1	1e6	15	26時間	133	221
B	14.7	12.4	1.7e6	11	26時間	200	531
C	15.0	7.2	5.1e6	8	13時間30分	1003	1559
D	15.5	7.5	7.4e6	8	13時間30分	1314	3097
E	16.2	7.4	7.4e6	5	9時間20分	660	960
F	17.3	6.8	7.4e6	6	7時間15分	820	1160
G		11.1	4e6	8	5時間10分	786	N型へ転

## 【0086】

水素ガス雰囲気中で酸素外方拡散熱処理を行った供試ウエーハはA, C, Eであり、アルゴンガス雰囲気中で酸素外方拡散熱処理を行った供試ウエーハはB, D, Fである。残存酸素濃度 (ASTM F-121, 1979) が  $12 \times 10^{17}$  atoms / cm<sup>3</sup> 以下の場合、サーマルドナーの形成による比抵抗値の低下は軽微である。0.2  $\mu$ m サイズ以上の酸素析出物 (BMD) の密度が  $1 \times 10^6$  個 / cm<sup>2</sup> 以上と多く、ゲッターリング能に優れる。ウエーハの表層に 5  $\mu$ m 厚以上の DZ 層が形成されており、且つ酸素析出物 (BMD) がウエーハ表面に突き抜けていなかったことから、評価エッチング量を加味すると、DZ 層の層厚は 7  $\mu$ m 程度は確保されていたと推定される。

## 【0087】

また、酸素濃度による比抵抗の変化を調査した結果によると、n 型—p 型の反転がなく、且つ比抵抗値の変化が初期値の 10 倍を超えない酸素濃度は、初期比抵抗が 100  $\Omega$  以上 300  $\Omega$  cm 未満の場合は  $12 \times 10^{17}$  atoms / cm<sup>3</sup> 以下、300  $\Omega$  以上 2000  $\Omega$  cm 未満の場合は  $7 \times 10^{17}$  atoms / cm<sup>3</sup> 以下、2000  $\Omega$  cm 以上の場合は  $5.8 \times 10^{17}$  atoms / cm<sup>3</sup> 以下である。

## 【0088】

更に、サンプルA, C, Fの各3枚に対してレーザーパーティクルカウンターによりウエーハ表面上の $0.12\mu\text{m}$ サイズ以上のLPD (Light Point Defect) の個数を調査した。結果を表10に示す。表中の熱処理前は酸素外方拡散熱処理前の初期基板における個数であり、熱処理後は酸素外方拡散熱処理、酸素析出核形成熱処理及び酸素析出物成長熱処理を実施した後の製品表面(酸化膜除去エッチング後)における個数である。熱処理後の最大個数は3個/ウエーハ( $0.01\text{個}/\text{cm}^2$ )であった。

【0089】

【表10】

0.12 $\mu\text{m}$ 以上の個数(ヶ/ウエーハ)	
熱処理前	熱処理後
52	2
52	3
39	1

【0090】

(実施例9)

実施例8において、酸素外方拡散熱処理条件を変更した。即ち、処理温度・時間を、前述した $1150^{\circ}\text{C} \times 2.5$ 時間のとくと酸素拡散距離がほぼ等しくなるように $1100^{\circ}\text{C}$ では5時間保持、 $1200^{\circ}\text{C}$ では1時間保持とした。結果を表11に示す。

【0091】

【表 1 1】

サン プル	初 期 酸 素 濃 度 ( $\times 10^{17}$ atoms/cm <sup>3</sup> )	酸 素 外 方 拡 散 処 理 条 件	残 存 酸 素 濃 度 ( $\times 10^{17}$ atoms/cm <sup>3</sup> )	D Z 幅 ( $\mu$ m)	初 期 比 抵 抗 ( $\Omega \cdot$ cm)	T D 形 成 後 比 抵 抗 ( $\Omega \cdot$ cm)
H	1 3 . 3	1100℃/5時間	1 2	6	108	213
I		1150℃/2.5時間	1 1 . 8	1 0	210	518
J	1 5 . 2	1100℃/5時間	7 . 1	5	1032	1629
K		1150℃/2.5時間	7 . 3	7	939	1788
L	1 6 . 7	1100℃/5時間	7 . 4	5	722	1088
M		1150℃/2.5時間	7	8	879	1276

## 【 0 0 9 2 】

水素ガス雰囲気中で酸素外方拡散熱処理を行った供試ウエーハはH, I, L, Mであり、アルゴンガス雰囲気中で酸素外方拡散熱処理を行った供試ウエーハはJ, Kである。1100℃×5時間から1200℃×1時間まで酸素拡散条件を変更しても、DZ層の層厚は同等に確保され、残存酸素濃度もほぼ同じ程度に制御され、比抵抗の変化も同じ程度に抑えることが可能である。

## 【 0 0 9 3 】

サンプルH, J, K, Mの各4枚に対してレーザーパーティクルカウンタによりウエーハ表面上の0.12 $\mu$ mサイズ以上のLPD (Light Point Defect) の個数を調査した。結果を表12に示す。表中の熱処理前は酸素外方拡散熱処理前の初期基板における個数であり、熱処理後は酸素外方拡散熱処理、酸素析出核形成熱処理及び酸素析出物成長熱処理を実施した後の製品表面（酸化膜除去エッチング後）における個数である。熱処理後の最大個数は4個/ウエーハ（0.01個/cm<sup>2</sup>）であった。

## 【 0 0 9 4 】

【表 1 2】

0.12 $\mu$ m 以上の個数(ヶ/ウエーハ)	
熱処理前	熱処理後
4 7	4
5 8	1
6 2	2
5 1	1

【0 0 9 5】

## 【発明の効果】

以上に説明したとおり、本発明の高抵抗シリコンウエーハは、ウエーハ内部に 0.2  $\mu$  m サイズ以上の酸素析出物 (BMD) が  $1 \times 10^4$  個 /  $\text{cm}^2$  以上の密度で形成されていることにより、ゲッタリング能に優れる。初期基板として汎用の高酸素シリコンウエーハを使用できるので、製造コストを低減できる。ウエーハ中の酸素濃度が  $1.2 \times 10^{17} \text{ atoms / cm}^3$  (ASTM F-121, 1979) 以下に制限されていることにより、デバイスメーカーの側で実施される回路形成用熱処理での酸素サーマルドナーの発生を抑制できる。

【0 0 9 6】

また、本発明の高抵抗シリコンウエーハの製造方法は、酸素濃度が  $1.4 \times 10^{17} \text{ atoms / cm}^3$  (ASTM F-121, 1979) 以上の高酸素高抵抗シリコンウエーハを初期基板として使用することにより、製造コストを低減できる。初期酸素濃度が高いことに加え、熱処理後の残存酸素濃度が  $1.2 \times 10^{17} \text{ atoms / cm}^3$  (ASTM F-121, 1979) 以下と低く、且つ酸素析出核形成熱処理及び酸素析出物成長熱処理の 2 段熱処理が実施されることにより、大型の酸素析出物 (BMD) を高密度に形成できる。具体的には、0.1  $\mu$  m サイズ以上の酸素析出物 (BMD) を  $1 \times 10^4$  個 /  $\text{cm}^2$  以上の高密度で形成できる。これにより、ゲッタリング能に優れた高抵抗シリコンウエーハを製造できる。そして、残存酸素濃度が  $1.2 \times 10^{17} \text{ atoms / cm}^3$  (ASTM F-121, 1979) 以下に制限されることにより、デバイスメーカーの側で実施される回路形成用熱処理での酸素サーマルドナーの発生を

抑制できる。

【0097】

ウエーハ中の炭素濃度を  $0.5 \times 10^{16} \text{ atoms/cm}^3$  以上に管理することにより、酸素析出物（BMD）の多量形成に伴うウエーハ強度の低下を抑制できる。また、酸素析出物（BMD）の形成を促進できることにより、初期基板中の酸素濃度の下限を  $12 \times 10^{17} \text{ atoms/cm}^3$ （ASTM F-121, 1979）まで引下げできる。

【図面の簡単な説明】

【図1】

本発明の実施形態における処理手順を示すフローである。

【図2】

同実施形態における熱処理のヒートパターンを示すグラフである。

【図3】

ウエーハ中の炭素濃度と転位移動距離との関係を示すグラフである。

【図4】

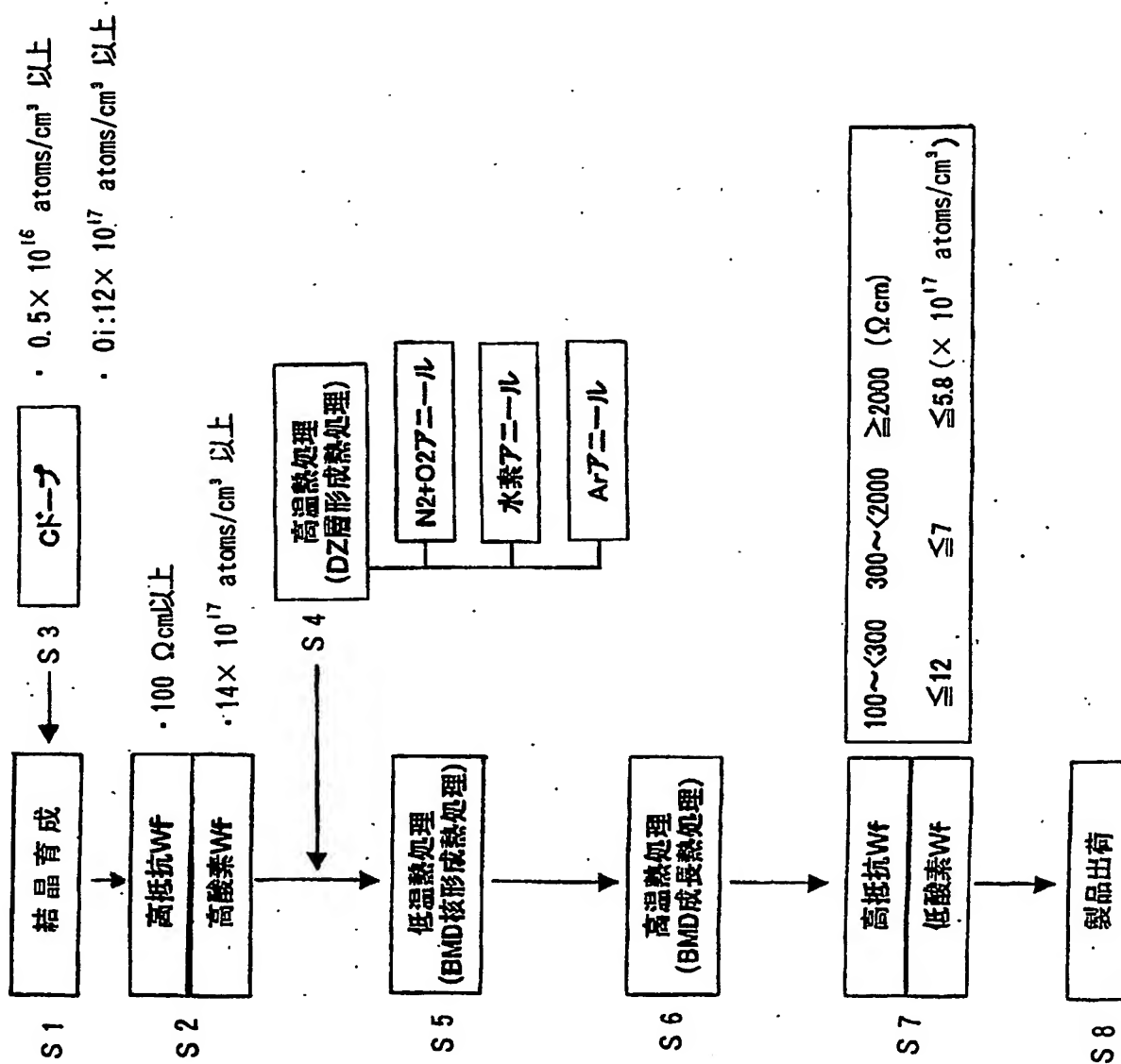
サーマルドナーがウエーハの抵抗率に与える影響を示すグラフである。



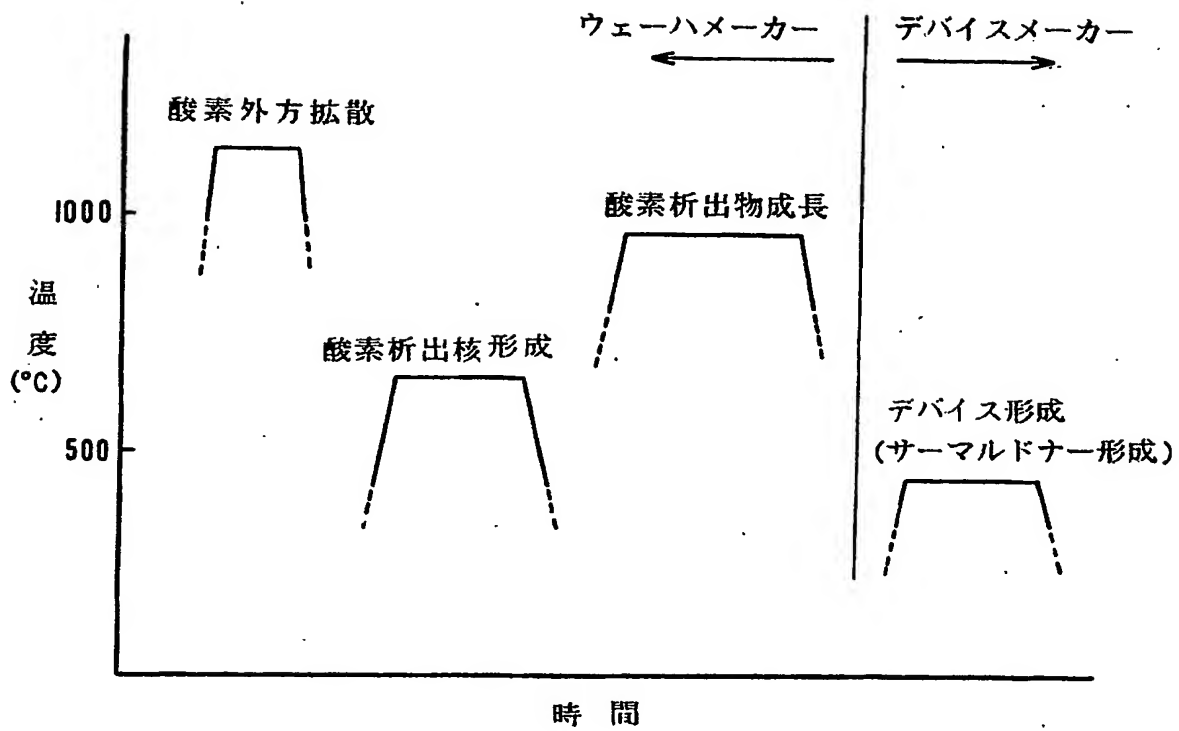
【書類名】

図面

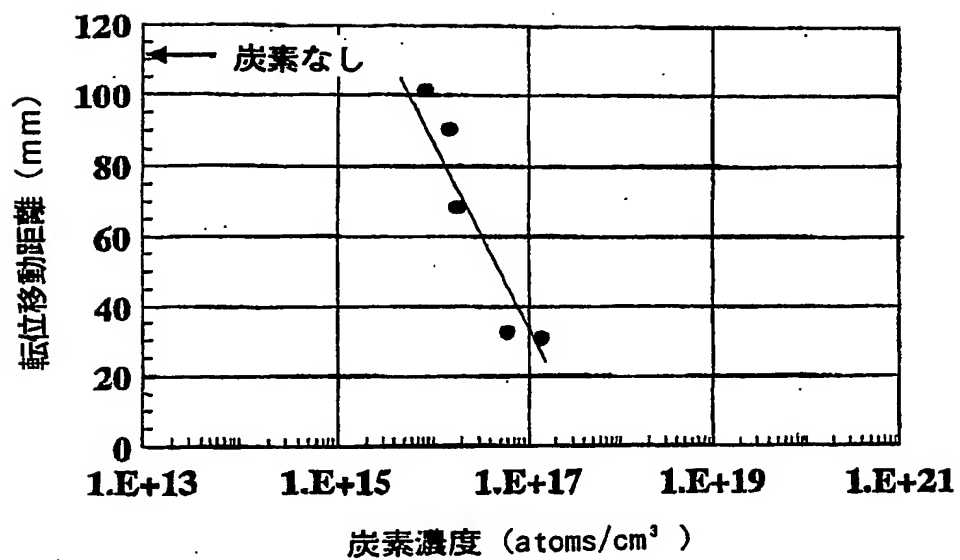
【図 1】



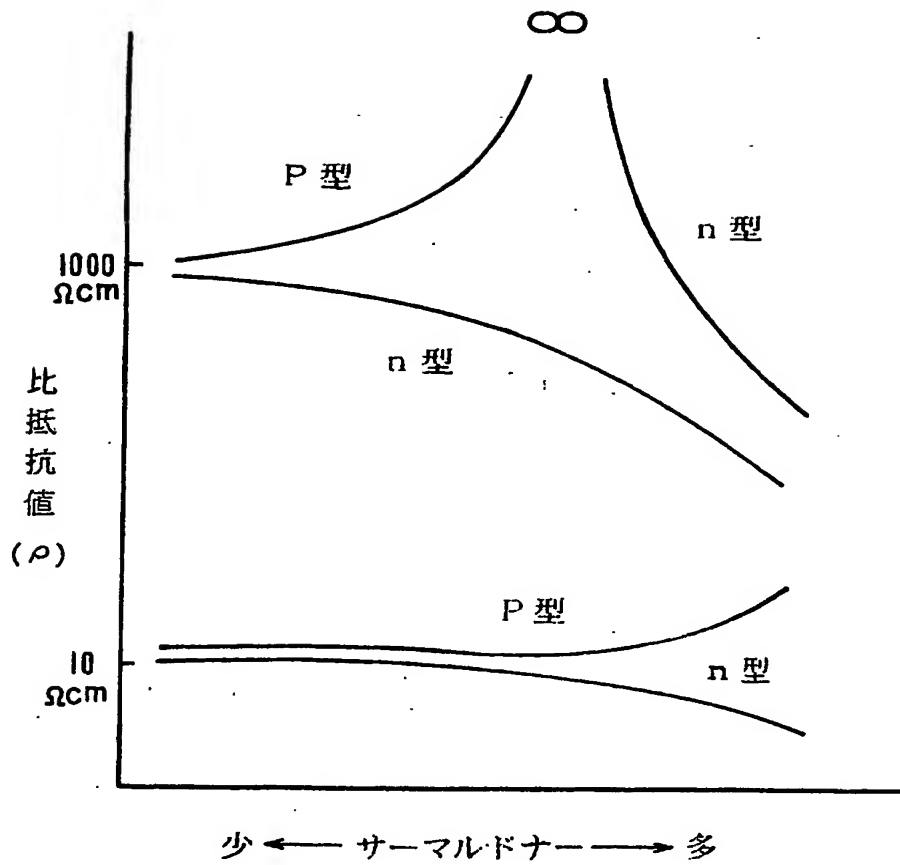
【図2】



【図 3】



【図4】



【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 ゲッタリング能及び経済性に優れ、しかもデバイスメーカーの側で実施される回路形成用熱処理での酸素サーマルドナーの発生を効果的に抑制できる高抵抗シリコンウエーハを製造する。

【解決手段】 比抵抗値が  $100\ \Omega\text{cm}$  以上で、酸素濃度が  $14 \times 10^{17}\text{atoms}/\text{cm}^3$  (ASTM F-121, 1979) 以上の高抵抗・高酸素シリコンウエーハに、非酸化性ガス雰囲気中で  $500 \sim 900^\circ\text{C} \times 5$  時間以上の酸素析出核形成熱処理を施し、更に  $950 \sim 1050^\circ\text{C} \times 10$  時間以上の酸素析出物成長熱処理を施す。これらの熱処理により、前記ウエーハ中の残存酸素濃度を  $12 \times 10^{17}\text{atoms}/\text{cm}^3$  (ASTM F-121, 1979) 以下に制御する。比抵抗値が  $100\ \Omega\text{cm}$  以上で、内部に  $0.2\ \mu\text{m}$  サイズ以上の酸素析出物 (BMD) が  $1 \times 10^4$  個  $/\text{cm}^2$  以上の高密度で形成された高抵抗・低酸素シリコンウエーハが製造される。

【選択図】 図 1

認定・付加情報

特許出願の番号	特願 2002-127509
受付番号	50200625734
書類名	特許願
担当官	第五担当上席 0094
作成日	平成14年 5月13日

<認定情報・付加情報>

【特許出願人】

【識別番号】 302006854

【住所又は居所】 東京都港区芝浦一丁目2番1号

【氏名又は名称】 三菱住友シリコン株式会社

【代理人】 申請人

【識別番号】 100059373

【住所又は居所】 大阪府大阪市中央区瓦町4丁目6番15号 (瓦町浪速ビル) 大生特許事務所

【氏名又は名称】 生形 元重

【代理人】

【識別番号】 100088498

【住所又は居所】 大阪府大阪市中央区瓦町4丁目6番15号 (瓦町浪速ビル) 大生特許事務所

【氏名又は名称】 吉田 正二

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号 [302006854]

1. 変更年月日	2002年 1月31日
[変更理由]	新規登録
住 所	東京都港区芝浦一丁目2番1号
氏 名	三菱住友シリコン株式会社